

VELEUČILIŠTE U POŽEGI



MARTINA KOLARIĆ, MBS: 1388/14

**PRAĆENJE ODRŽIVOSTI BILJNOG ULJA S
DODATKOM PRIRODNIH ANTIOKSIDANSA
PRIMJENOM SCHAAL-OVEN TESTA**

ZAVRŠNI RAD

Požega, 2017. godine

VELEUČILIŠTE U POŽEGI
POLJOPRIVREDNI ODJEL
PREDDIPLOMSKI STRUČNI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

**PRAĆENJE ODRŽIVOSTI BILJNOG ULJA S
DODATKOM PRIRODNIH ANTIOKSIDANSA
PRIMJENOM SCHAL-OVEN TESTA**

ZAVRŠNI RAD

IZ KOLEGIJA TEHNOLOGIJA ULJA I MASTI

MENTOR: dr. sc. Maja Ergović Ravančić

STUDENT: Martina Kolarić

Matični broj studenta: 1388/14

Požega, 2017. godine

SAŽETAK

Ulja i masti su organski spojevi biljnog ili životinjskog podrijetla, netopljivi u vodi, a topljivi u organskim otapalima. Prilikom kvarenja ulja i masti dolazi do promjene organoleptičkih svojstava, mijenja se njihova prehrambena vrijednost te dolazi do gubitka biološki aktivni tvari kao što su esencijalne masne kiseline, vitamini i drugi sastojci. Oksidacijska stabilnost biljnih ulja najviše ovisi o vrsti ulja, tj. o sastavu masnih kiselina te o prisutnosti različitih komponenti u uljima koje mogu utjecati na održivost.

U ovom radu su se koristili prirodni antioksidansi kako bi produžili održivosti ulja i spriječili proces oksidacijskog kvarenja pri čemu je njihov utjecaj praćen Schaal-Oven testom pri 63°C u termostatu. Praćenje oksidacijskog kvarenja biljnih ulja vršilo se određivanjem peroksidnog broja, udjela slobodnih masnih kiselina, kiselinskog broja te kiselinskog stupnja.

Ključne riječi: biljna ulja, oksidacijska stabilnost, antioksidansi, Schaal-Oven test

SUMMARY

Fat and oil are organic compounds derived either from plants or animals, insoluble in water, yet dissolvable in organic solvents. When oil starts to get defective there is a change in organoleptic characteristic, their nutrition value is altered and the loss of biological active matter such as essential fat acid, vitamins and other factors. Stabilization of oils, apropos, oxidation stability mostly depends on the type of oil, composition of acidic fat and other compounds.

In this paper, natural antioxidants were used in small quantities to extend the oiliness and stopped the oxidation damaging process by using Schaal-Oven test. The samples are heated at a temperature 63° C in a thermostat. Monitoring of oxidative degradation of vegetable oils performed by determining the peroxide number, the proportion of free fatty acids, the acid number and the acid level.

Key words: vegetable oils, oxidation stability, antioxidants, Schaal-Oven test

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. PREGLED LITERATURE	2
2.1. Jestiva ulja i masti	2
2.2. Podjela i svojstva biljnih ulja	5
2.3. Vrste kvarenja biljnih ulja	7
2.3.1. Mikrobiološko i enzimsko kvarenje	7
2.3.2. Kemijski procesi kvarenja ulja	8
2.4. Oksidacijska stabilnost	10
2.4.1. Antioksidansi	11
3. MATERIJALI I METODE	15
3.1. Zadatak	15
3.2. Materijali	14
3.2.1. Omegol biljno ulje	14
3.2.2. Antioksidansi	14
3.3. Metode	15
3.3.1. Određivanje oksidacijske stabilnosti Schaal-Oven testom	155
3.3.2. Određivanje parametara kvalitete ulja	17
4. REZULTATI	22
5. RASPRAVA	24
6. ZAKLJUČAK	24
7. LITERATURA	276
POPIS SLIKA, TABLICA, SIMBOLA I KRATICA	287

1. UVOD

Biljna ulja su proizvodi ograničenog vremena trajanja te brzo podliježu nepoželjnim promjenama kao što su kemijske reakcije, te enzimski ili mikrobiološki procesi. Najčešći tip kvarenja biljnih ulja je oksidacijsko kvarenje.

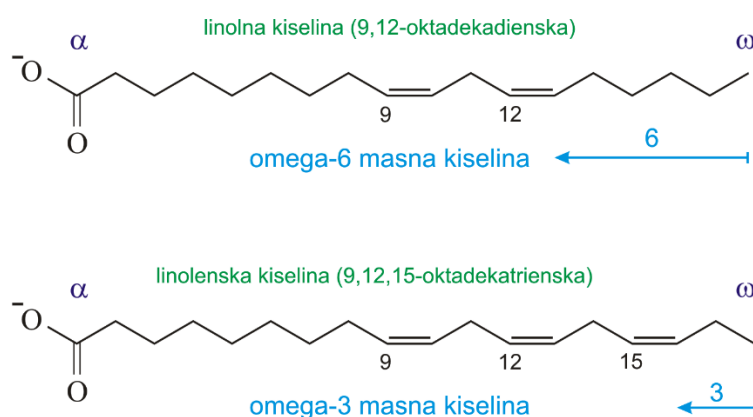
Oksidacijska stabilnost ili održivost biljnih ulja i masti predstavlja vrijeme kroz koje se ona mogu sačuvati od procesa autooksidacije. Ubrzanje odnosno usporavanje autooksidacije ulja ovisi o sastavu ulja, uvjetima čuvanja, prisutnosti sastojaka koji ubrzavaju ili usporavaju reakciju. Produkti autooksidacije (posebno hlapive karbonilne skupine i niže molekularne masne kiseline) u malim količinama daju uljima neugodan miris i okus, te narušavaju senzorska svojstva i kvalitetu ulja. Dodavanjem antioksidansa jedan je od načina usporavanja autooksidacije ulja i masti (Čorbo, 2008).

Cilj ovoga rada je praćenje oksidacijskih promjena biljnih ulja s dodatkom prirodnih antioksidansa. Primjenom standardnih metoda određeni su parametri kvalitete ulja: peroksidni broj, udio slobodnih masnih kiselina, kiselinski broj te kiselinski stupanj. Ispitana je oksidacijska stabilnost ulja s i bez dodatka antioksidansa kako bi se na taj način mogao utvrditi utjecaj pojedinog prirodnog antioksidansa na održivost biljnog ulja. Korišten je test ubrzane oksidacije ulja (Schaal-Oven test). Antioksidansi korišteni u ovom radu su: eterično ulje paprene metvice, divljeg origana, lovora i limunske trave u koncentraciji 0,1 %. Rezultati ispitivanja prikazani su kao promjena vrijednosti peroksidnog broja, kiselinskog broja, udjela slobodnih masnih kiselina te kiselinskog stupnja kroz 96 sati (Ergović Ravančić, 2017).

2. PREGLED LITERATURE

2.1. Jestiva ulja i masti

Jestiva ulja su proizvodi koji se dobivaju iz sjemenki ili plodova biljaka, a koje sadrže estere glicerola i masnih kiselina. Glicerol je vezan s 3 masne kiseline, pa se takvi esterski spojevi nazivaju triacilgliceroli ili trigliceridi. Ulja i masti mogu sadržavati i neznatne količine drugih lipida kao što su fosfolipidi, voskovi, neosapunjive tvari, mono- i digliceridi te slobodne masne kiseline. Uz ugljikohidrate i bjelančevine, masti i ulja imaju važnu ulogu u ljudskoj prehrani jer su najveći izvori energije. Ulja i masti nisu topljivi u vodi, ali su topljivi u organskim otapalima i kao takvi pripadaju grupi spojeva koji se zovu lipidi. Komponente koje daju boju biljnim uljima mogu biti prirodnog porijekla (npr. karoteni, klorofil) ili produkti razgradnje proteina i ugljikohidrata koji nastaju tijekom postupaka oplemenjivanja ulja. Komponente koje su zaslužne za miris i okus ulja su aldehidi, ketoni, alkoholi, esteri, ugljikovodici, slobodne masne kiseline prirodnog porijekla ili komponente nastale tijekom tehnološkog procesa. Ulja sadrže više nezasićenih masnih kiselina, te su pri sobnoj temperaturi u tekućem agregatnom stanju dok masti sadrže više zasićenih masnih kiselina i pri sobnoj temperaturi su u čvrstom stanju. Također su u uljima prisutne i esencijalne masne kiseline (linolna, linolenska i arahidonska), koje ljudski organizam ne može sam sintetizirati (Slika 1.), pa ih je potrebno unositi hranom u organizam. Vrlo su važne za pravilan rast i razvoj organizma, rad stanica i funkciju organizma, te pripadaju grupi polinezasićenih masnih kiselina sa 18 i 20 ugljikova atoma i sadrže 2 – 6 dvostrukih veza u cis konfiguraciji masne kiseline (Swern, 1972).



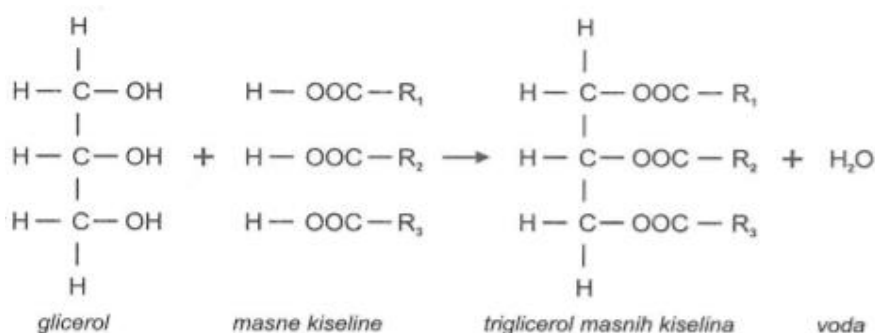
Slika 1. Strukturna formula esencijalnih masnih kiselina (Anonymous_1, 24.5.2017, url)

Jestiva ulja i masti pripadaju grupi spojeva koji imaju zajednički naziv lipidi. Prirodni lipidi se s obzirom na sastav i strukturu dijele na:

- jednostavne lipide,
- složene lipide,
- derivate lipida.

Jednostavni lipidi

U jednostavne lipide se ubrajaju triacilgliceroli masnih kiselina (ulja i masti), te voskove koji predstavljaju estere viših alkohola s višim masnim kiselinama. Ulja i masti (triacilgliceroli) su kondenzacijski proizvodi jedne molekule alkohola glicerola i triju molekula masnih kiselina (Slika 2.) (Sven, 1972).



Slika 2. Nastajanje molekule triglicerola (Čorbo, 2008)

Složeni lipidi

Pored glicerola i masnih kiselina, složeni lipidi sadrže još i negliceridne sastojke. Često se nazivaju i polarni lipidi. U složene lipide spadaju fosfolipidi (sadrže fosfatnu skupinu i molekulu masti), cerebrozidi (sadrže ugljikohidrate i molekulu masti), sulfolipidi (sadrže sulfatnu grupu), lipoproteini i dr. Negliceridne sastojke prirodnih ulja čine fosfatidi, karoteni, liposolubilni vitamini (A, D, E, K), tokoferoli, steroli, pigmenti, voskovi, glikozidi, ugljikovodici, masni alkoholi, aldehidi, ketoni i tragovi metala. Poželjni negliceridni sastojci su vitamini topljivi u mastima i karoteni, dok su voskovi, tragovi metala i fosfatidi nepoželjni negliceridni sastojci u uljima jer smanjuju kvalitetu ulja i moraju se potpuno ukloniti tijekom procesa rafinacije ulja. U prirodnim uljima udio negliceridnih sastojaka je vrlo mali te iznosi od 1 do 2 % (Čorbo, 2008; Swern 1972).

Derivati lipida

Derivati lipida su spojevi dobiveni hidrolizom jednostavnih i složenih lipida. U derivate lipida ubrajaju se masne kiseline, alkoholi (steroli), ugljikovodici (karoteni), vitamin D, vitamin E i vitamin K. U ostale vrste lipida spadaju sapuni, pigmenti i boje, oksidacijski polimeri, termalni polimeri i lipoproteini. U prirodnim uljima i mastima prevladavaju različite masne kiseline. Masne kiseline su slabe organske kiseline čija se molekula sastoji od dva različita dijela, ugljikovodične grupe (R-) i karboksilne grupe (-COOH). Mogu imati razgranat i nerazgranat (ravan) lanac, a fizikalna svojstva im ovise o dužini lanca, stupnju nezasićenosti i razgranatosti lanca. Masne kiseline se razlikuju prema:

- broju ugljikovih atoma u molekuli,
- nezasićenosti ugljikovih atoma (zasićene i nezasićene masne kiseline),
- broju dvostrukih veza,
- položaju dvostrukih veza.

S obzirom na broj ugljikovih atoma u molekuli razlikuju se:

- masne kiseline kratkog lanca (broj ugljikovih atoma do 8),
- masne kiseline srednjeg lanca (broj ugljikovih atoma od 8 do 12),
- masne kiseline dugačkog lanca (broj ugljikovih atoma iznad 12).

Masne kiseline se najčešće javljaju kao nerazgranati lanci sastavljeni od ugljika, vodika, kisika i kiselinskih skupina. Zasićene masne kiseline se nazivaju zasićenima jer imaju sve veze ugljika vezane za atome vodika i ne sadržavaju dvostruke veze. Prisutne su u čvrstom agregatnom stanju pri sobnoj temperaturi te su najvažniji sastavni dio životinjskih masti.

Masna kiselina koja ima jednu dvostruku vezu naziva se mononezasićena masna kiselina, a ona s dvije ili više dvostrukih veza se naziva polinezasićena masna kiselina. Kod polinezasićenih masnih kiselina zbog mogućnosti kidanja dvostrukih veza, nezasićene masne kiseline su nestabilne, a reaktivnost im raste s porastom broja dvostrukih veza. Polinezasićenim masnim kiselinama su bogata ulja repice, lana i kukuruza. Dije se u dvije skupine: omega-3 i omega-6 masne kiseline, ovisno o tome gdje se u ugljikovom lancu nalazi prva dvostruka veza, odnosno gdje nedostaju vodikovi atomi. Predstavnik omega-3 skupine je linolenska, a omega-6-skupine je linolna kiselina (Čorbo, 2008).

2.2. Podjela i svojstva biljnih ulja

U svijetu se za proizvodnju biljnih ulja upotrebljava više od dvadeset vrsta biljaka, no samo dvanaest ima veći ekonomski značaj. Osnovna podjela ulja prema porijeklu sirovine može biti na ulja iz mesnatog dijela ploda i na ulja iz sjemena. Također postoji i podjela na osnovu većinskog udjela masnih kiselina (Swern, 1972):

- laurinske masti i ulja (kokos, palmine koštice i dr.),
- masti palmitinske i stearinske kiseline (kakao maslac, shea maslac i dr.),
- ulje pamitinske kiseline (palmino ulje, pamukovo ulje i dr.),
- ulje oleinske i linolne kiseline (suncokretovo, sezamovo, šafranika, kukuruzne klice, koštice buče, repica i dr.),
- ulje linolenske kiseline (lan, soja, konoplja, Camelina sativa i dr.).

Ovisno o tehnološkom postupku koji se primjenjuje u proizvodnji, prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (2012; 2013) ulja se razvrstavaju u sljedeće kategorije:

1. rafinirana ulja,
2. hladno prešana ulja,
3. nerafinirana ulja.

Rafinirana ulja su proizvodi dobiveni postupkom rafinacije jedne ili više vrsta sirovih biljnih ulja. Cilj rafinacije je iz sirovog ulja ukloniti sve nepoželjne sastojke koji umanjuju održivost ulja i senzorska svojstva. Rafinacijom se smanjuje stabilnost ulja, a uzroci smanjenja su:

- uklanjanje prirodnih antioksidansa (tokoferola),
- smanjenje karotena, lecitina, sterola,
- onečišćenje ulja teškim metalima koji ubrzavaju oksidaciju.

Hladno prešana ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, prešanjem na temperaturi do 50 °C. Može se provesti i postupak čišćenja odnosno bistrenja pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem.

Nerafinirana ulja su proizvodi koji se dobivaju iz odgovarajućih sirovina, mehaničkim postupcima, primjerice prešanjem, uz upotrebu topline. Može se provesti i postupak čišćenja

odnosno bistrenja pranjem vodom, dekantiranjem, filtriranjem i centrifugiranjem (Čorbo, 2008).

2.2.1. Omegol biljno ulje

Omegol ulje se sastoji od tri visoko vrijedna ulja kao što su suncokretovo ulje, repičino te ulje kukuruzne klice, kao takvo ulje bogato je nezasićenim masnim kiselinama.

Suncokretovo ulje

Suncokret je jedna od četiri najznačajnije sirovine za proizvodnju ulja u svijetu, a porijeklom je iz Sjeverne Amerike. Ugodnog je okusa i mirisa, lako se rafinira te sadrži visoki udio vitamina E i linolne kiseline koja je esencijalna omega-6 masna kiselina (linolni – standardni tip). Vitamin E pripada u grupu tokoferola, a tokoferoli su spojevi koji imaju izraženo antioksidacijsko djelovanje. Suncokretovo sirovo ulje sadrži veću količinu voskova koji se moraju ukloniti iz ulja tijekom procesa rafinacije. Iz ljuske suncokreta voskovi dospijevaju u ulje. Osim veće količine voskova, suncokretovo ulje sadrži i ostale neosapunjive tvari kao što su karotenoidi, steroli, fosfatidi, glikozidi i ugljikovodici (agroclub.hr, 13.07.2017., url).

Ulje kukuruzne klice

Kukuruz je nutritivno visoko cijenjen prehrambeni proizvod. Uzgaja se u količinama koje ga, uz pšenicu i rižu, svrstavaju u vodeće žitarice u svijetu. Svjetska proizvodnja kukuruza danas se kreće preko 600 milijuna tona godišnje sa stalnim porastom. Više od polovine svjetske proizvodnje osiguravaju SAD, Meksiko i Kanada. Ostale zemlje i regije sa značajnijom proizvodnjom su: Kina (14 %), jugoistočna Europa (8 %), Zapadna Europa (5 %) i Brazil (5 %). Na osnovu sadržaja ulja, kukuruz se ne može ubrajati u tipične uljarice. Ulje kukuruznih klica sadrži visoki udio nezasićenih masnih kiselina, a od toga najviše linolnu kiselinu, te relativno velike količine fosfolipida. Ima povoljan odnos zasićenih i nezasićenih masnih kiselina te se zbog toga ubraja u grupu vrlo kvalitetnih biljnih ulja. Sadržaj neosapunjivih tvari kreće se od 1,3 – 2,3 % i veći je u odnosu na druga jestiva ulja. Oko 60 % neosapunjivih tvari čine steroli, od kojih je oko 60 % esterificirano masnim kiselinama. Sadržaj kolesterola je ispod 10 mg/kg. Sirovo ulje kukuruzne klice sadrži i relativno velike količine fosfata. Osim toga, u ulju su prisutni i voskovi, u jako malim količinama, koji prouzrokuju zamućenje ulja pri nižim temperaturama (Swern, 1972).

Ulje uljane repice

Uljana repica, lat. *Brassica napus*, se uz maslinu ubraja među najstarije uljne kulture. Uljana repica danas spada među pet najvažnijih uljarica na svijetu. Udio ulja u sjemenu uljane repice kreće se u prosjeku od 39,90 % do 46,19 %, a proteina 17,5 % do 22,93 %. Pripada porodici krstašica, zajedno s keljom i cvjetačom. Određivanje žetve jedan je od najdelikatnijih problema u uzgoju uljane repice. Zbog neujednačenog dozrijevanja, zrele komuške lako pucaju i sjeme se osipa. Repicu je potrebno žeti u tehnološkoj zrelosti kada je vlaga sjemena ispod 12 %. Uzgoj repice je moguć u gotovo svim klimatskim područjima, mada se repica smatra uljaricom sjevernih krajeva, jer je otporna na mrazeve. Posljednjih godina interes za proizvodnju uljane repice u Europi je u porastu, zbog korištenja repičinog ulja u proizvodnji „ekološkog goriva“, odnosno biodizela (Dimić, 2005).

2.3. Vrste kvarenja biljnih ulja

Biljna ulja su proizvodi ograničene vremenske trajnosti, te su podložni raznim nepoželjnim promjenama. Prilikom kvarenja ulja može doći do enzimskog i mikrobiološkog kvarenja te do različitih neželjenih kemijskih procesa. O vrsti sirovine, uvjetima čuvanja, uvjetima prerade ovisi stupanj kvarenja ulja. Svi ti nepoželjni procesi narušavaju organoleptička svojstva ulja, mijenjaju njegovu prehrambenu vrijednost te se na taj način smanjuje i nutritivna vrijednost budući da dolazi do gubitka aktivnih tvari kao što su vitamini, provitamini i esencijalne masne kiseline. Pri tome je moguće i nastajanje nepoželjnih spojeva poput peroksida i polimera te se takve masti koriste u tehničke svrhe. Da bi se spriječilo kvarenje ulja, potrebno je kroz svaku fazu provoditi kontrolne mjere počevši od sirovine. Postoje tri vrste kvarenja ulja: mikrobiološko, enzimsko te oksidacijsko kvarenje odnosno autooksidacija (Čorbo, 2008).

2.3.1. Mikrobiološko i enzimsko kvarenje

Ovu vrstu kvarenja uzrokuju mikroorganizmi i enzimi ukoliko postoje odgovarajući uvjeti za njihovo djelovanje (voda, pH i temperatura). Mikrobiološko kvarenje je karakteristično za proizvode koji sadrže ulja i masti (Čorbo, 2008). Enzimski i mikrobiološki procesi obuhvaćaju hidrolitičku razgradnju i β – ketooksidacija.

Hidrolitička razgradnja

Hidrolitička razgradnja obuhvaća reakciju hidrolize triacilglicerola djelovanjem lipolitičkih enzima uz prisutnost vode i povišene temperature. Za aktivnost lipaze optimalna temperatura je 45 °C, dok pri temperaturi 80 °C dolazi do inaktivacije enzima kao i hlađenjem na – 20 °C. Ova vrsta kvarenja se najčešće događa u uljima i mastima u samoj sirovini, margarinu i drugim proizvodima koji sadrže veće količine vode. Rezultat ovog kvarenja je povećanje kiselosti ulja i nastajanje diglicerida, monoglicerida i glicerola. Stupanj hidrolitičke razgradnje se određuje prema udjelu slobodnih masnih kiselina (SMK) u ulju (Čorbo, 2008). Prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima (2012; 2013) hladno prešana i nerafinirana ulja ne smiju sadržavati više od 2 % SMK, izraženih kao oleinska kiselina.

β – ketooksidacija

Kod β – ketooksidacije uzročnici kvarenja su mikroorganizmi odnosno plijesni *Aspergillus* i *Penicillium*, te bakterija *Bacillus masanericus* i *Bacillus subtilis* u prisustvu kisika, na zasićene masne kiseline. Posljedica ove vrsta kvarenja je neugodan miris i okus na „užeglost“. Djelovanjem nekih vrsta mikroorganizama moguće je stvaranje pigmenata (žuti, plavo-zeleni, crveni) koji dovode do obojenja masti. Da ne bi došlo do te reakcije koriste se procesi kao što su pasterizacija, sterilizacija te sniženje pH (Čorbo, 2008).

2.3.2. Kemijski procesi kvarenja ulja

U kemijske procese kvarenja biljnih ulja ubrajaju se:

- autooksidacija,
- termooksidacijske promjene,
- reverzija.

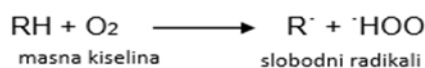
Autooksidacija

Autooksidacija je proces oksidacije ugljikovodikovog lanca masnih kiselina. Navedeno kvarenje može biti prisutno u svim vrstama ulja i masti. Kisik na zasićene masne kiseline koje su inertne, djeluje samo pri vrlo oštrim uvjetima ili biološkom katalizom. Tada se kisik veže na C-3, odnosno β-položaj zbog čega se takva reakcija naziva β-oksidacija. Kao posljedica toga nastaju peroksidi koji pospješuju aktivnu oksidaciju. β-oksidaciju uzrokuju mikroorganizmi ili enzimi onda kada ulja i masti nisu čiste ili su dio neke namirnice gdje se uz ulja i masti nalazi voda ili neke druge tvari koje služe kao hranjivi supstrat mikroorganizmima (Čorbo, 2008).

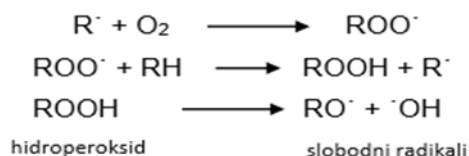
U prvoj fazi autooksidacije koncentracija produkata je vrlo mala te ne djeluje na prehrambenu vrijednost i na organoleptička svojstva. Ta faza se naziva vrijeme indukcije ili induksijski period. U induksijskom periodu nastaju slobodni radikali jer kisik iz zraka djeluje na nezasićene masne kiseline u molekuli triglicerida. Slobodni radikali nastavljaju reagirati sa masnim kiselinama i stvaraju nove slobodne radikale, te dolazi do ubrzavanja procesa i nastajanja lančanih reakcija.

U drugoj fazi autooksidacije, iz slobodnih radikala se stvaraju hidroperoksidi i slobodni radikali peroksida vezanjem kisika na slobodne radikale masnih kiselina. Hidroperoksidi su primarni produkti oksidacije i vrlo su nestabilni, zato se dalje razgrađuju na slobodne radikale i razgradne produkte oksidacije. Reakcija oksidacije se nastavlja sve dok slobodni radikali ne reagiraju međusobno stvarajući polimere koji nisu aktivni i tako se završava proces oksidacije (Slika 3.) (Ergović Ravančić, 2017).

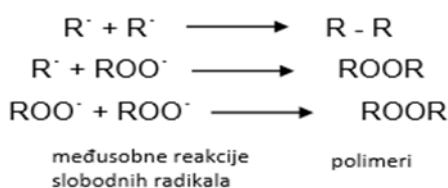
a) Početak reakcije



b) Tijek reakcije



c) Završetak reakcije



Slika 3. Faze autoksidacije (Ergović Ravančić, 2017)

Termooksidacijske promjene

Zagrijavanjem ulja iznad 150 °C odnosno prženjem uz prisutnost vodene pare i zraka dolazi do termooksidacijskih promjena. Odvijanje termooksidacijskih promjena ovisi o vrsti ulja, temperaturi i vremenu trajanja zagrijavanja. Nepovoljna su ulja sa velikim udjelom linolne masne kiseline, kao što je suncokretovo ulje. Kemijske reakcije koje se odvijaju tijekom prženja su (Čorbo, 2008):

- hidroliza,
- oksidacija,
- polimerizacija.

Reverzija

Reverzija je kvarenje ulja koje je karakteristično za određene vrste ulja, najviše za sojino i repičino ulje. Karakteristično za ovaj tip kvarenja ulja je prisutnost neugodnog mirisa i okusa na travu, ribu i slično. Miris i okus je još izraženiji ako se ulje zagrijava. Reverzija se usporava djelomičnom hidrogenacijom ulja ili dodatkom aditiva.

2.4. Oksidacijska stabilnost

Oksidacijska stabilnost biljnih ulja predstavlja vrijeme kroz koje se ulja mogu sačuvati od oksidacijskih promjena. Da li će proces autooksidacije biljnih ulja nastupiti brže ili sporije ovisi i o sastavu masnih kiselina u ulju (jer su polinezasićene masne kiseline reaktivnije od mononezasićenih i zasićenih masnih kiselina i oksidiraju brže), vrsti ulja, rasporedu masnih kiselina u molekuli triglicerida, te prisutnosti različitih tvari koje utječu na stabilnost ulja. Za stabilnost biljnih ulja koriste se različiti prirodni i sintetski antioksidansi, a to su tvari koje inhibiraju ili usporavaju autooksidacijsko kvarenje ulja. Metode koje se najčešće koriste za određivanje održivosti ili stabilnosti biljnih ulja su (Dimić i Turkolov, 2000):

- test ubrzane oksidacije, rancimat-test i OSI Indeks (AOCS-metoda),
- AOCS Method Cd 12b-92,
- Schaal-Oven test.

2.4.1. Antioksidansi

Antioksidansi su tvari koji sprječavaju odnosno usporavaju proces autooksidacije (Čorbo, 2008). Da bi se što bolje spriječio autokatalitički proces, antioksidanse je potrebno što prije dodati u proizvedeno ulje, ali djelovanje antioksidansa ne ovisi samo o vremenu kada će se dodati nego i o:

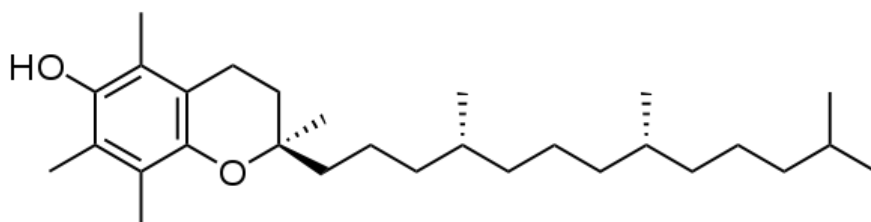
- sastavu masnih kiselina u ulju,
- udjelu antioksidansa već prisutnih u ulju,
- svojstvima antioksidansa,
- dodanoj koncentraciji antioksidansa i
- uvjetima čuvanja ulja.

Povećanjem koncentracije antioksidansa povećava se i oksidacijska stabilnost ulja. U uljima i mastima dozvoljeno ih je dodavati u koncentraciji od 0,005 do 0,02 % da bi se povećala održivost za 3 do 6 puta. Dodatkom antioksidansa produžuje se održivost ne samo masti i ulja nego i svih proizvoda koji sadrže masnoće (Čorbo, 2008). Antioksidansi se mogu podijeliti na primarne i sekundarne odnosno na prirodne i sintetske. Prednost prirodnih antioksidansa, osim sa zdravstvene strane, je u tome što su prirodni antioksidansi topljivi u vodi i olakšavaju njihovu primjenu u prehrambenim proizvodima. U primarne antioksidanse ubrajaju se: fenoli, flavonoidi, tokoferoli, askorbat i ekstrakti začina dok sekundarni ili sintetski antioksidansi obuhvaćaju fosfornu kiselinu, limunsku kiselinu, propil galat, butil galat, butilhidroksianizol (BHA) i dr. Dodaju se u koncentraciji od 0,01 do 0,02 % .Ulja i masti koja sadržavaju prirodne antioksidanse mogu se čuvati u vremenskom periodu od šest mjeseci do godine dana, a da se ne pokvare (Čorbo, 2008).

Prirodni antioksidansi

Prirodni antioksidansi u odnosu na sintetske imaju snažnije, efikasnije i zdravstveno sigurnije djelovanje. Od prirodnih antioksidansa najpoznatiji su tokoli (tokoferoli i tokotrienoli). Prirodno se u uljima i mastima nalaze kao neosapunjive tvari, a po kemijskom sastavu su molekularni ciklički alkoholi i metil derivati tokola. Tokoferoli i tokotrienoli se pojavljuju u α , β , γ , δ oblicima, a razlikuju se u svom biološkom i antioksidacijskom djelovanju (Slika 4.). Također su tokoferoli manje djelotvorni antioksidansi na svjetlu nego u mraku pri čemu kao i svi drugi antioksidansi lako oksidiraju. Najbolje vitaminsko djelovanje ima α -

tokoferol koji se još naziva i vitamin E. Najbolje antioksidacijsko djelovanje imaju γ -tokoferol i δ -tokoferol (Swern, 1972).



Slika 4. α -tokoferol (Anonymous_2, 11.06.2017., url)

U prirodne antioksidanse se ubrajaju još i:

- minerali: selen i cink,
- vitamini A,C i E,
- astaksantin (karotenoid),
- karotenoidi-provitamin A,
- bioflavonoidi,
- biljke i biljni ekstrakti (ekstrakt sjemenki grožđa, češnjak i dr.).

Vitamin C (askorbinska kiselina) topljiv u vodi i prisutan u svježem voću i povrću. Reagira s kisikom zaostalim u zatvorenim pakiranjima i na taj način sprječava reakcije oksidacije.

Ekstrakt ružmarina sadrži niski udio esencijalnog ulja i udio klorofila te visok udio antioksidansa. Ružmarin je odličan izvor antioksidansa te sadrži spojeve koji pokazuju snažnu oksidacijsku aktivnost u odnosu na limunsku kiselinu.

Paprena metvica je biljka koja je dobivena križanjem *Menthe aquatice* i *Menthe spicat*. Prema europskoj regulativi, službeno su ljekoviti listovi metvice i eterično ulje dobiveno destilacijom zelene metvice. Eterično ulje se dobiva ranim branjem prije cvatnje i procesom destilacije vodenom parom zelene paprene metvice. Paprena metvica u narodu je oduvijek bila biljka koja osvježava, grije, steže, dezinficira, isušuje i jača organizam.

Eterično ulje origana dobije se tako što se беру suhi cvjetovi i lišće divljeg origana kada je sadržaj ulja biljke na najvišoj razini, te se pristupa procesu destilacije vodenom parom. Ovim procesom sačuvana su sva blagotvorna svojstva ulja. Brojna istraživanja potvrđuju djelotvornost ovog ulja, a cijenjeno je i kao kozmetička sirovina. Origano (*Origanum vulgare* L.) se koristi kao ljekovita biljka zbog svojih antibakterijskih, antigljivičnih i antioksidacijskih

svojstava. Komponente odgovorne za antioksidacijsko djelovanje origana su: fenoli koji djeluju kao antiseptici i antioksidansi. Među prirodnim antioksidansima, ulje divljeg origana ulje je jedno od najmoćnijih. Štiti stanice od slobodnih radikala i na isti način produžuje rok trajanja proizvodu.

Lovor (*Laurus nobilis*) je višegodišnja biljka iz porodice lovora (*Lauraceae*). Lovorov list je poznat kao začín koji se osušen može pohraniti oko godinu dana. Ima jak miris i gorak okus zbog čega mnogi melju lišće koje se onda može koristiti u juhama ili kao dodatak drugim kuhanim jelima. Iz osušenih bobica može se dobiti ulje za začín, a jaki začín može se dobiti i metodom spaljivanja drva. Prirodni je konzervans. Eterično ulje lovora blago djeluje protiv bakterija, ali vrlo snažno protiv gljivica, pogotovo vrsta roda *Candida*.

Eterično ulje limunske trave (*Cymbopogon citratus*) je snažan antiseptik (sprječava razvoj bakterija) i baktericid (uništava bakterije) te se zbog tih svojstava često koristi za dezinfekciju zraka. Eterično ulje limunske trave može se koristiti kao, antioksidans, osvježivač prostora i kao sredstvo za inhalaciju (Agroclub.hr, 13.07.2017., url).

Sintetski antioksidansi

Uz prirodne antioksidanse razvijeni su i sintetski antioksidansi koji se u praksi koriste u različite svrhe. Prirodni antioksidansi smatraju se vrijedniji, učinkovitiji i sigurniji od sintetskih. Sintetski antioksidansi su uglavnom fenolni spojevi, a dobivaju se kemijskim putem i ne nalaze se prirodno u hrani. Ubrajaju se u aditive, stoga je njihovo dodavanje u hranu strogo propisano i kontrolirano Zakonom o prehranbenim aditivima, aromama i prehranbenim enzimima (2013). U najpoznatije sintetske antioksidanse ubrajaju se butil hidroksinal (BHA), butil hidroksitoulen (BHT), alkil esteri galne kiseline (propil galat, oktil galat, dodecil galat), tercijarni butilhidrokinon (TBHQ) (Čorbo, 2008).

Butil hidroksitoulen inhibira oksidacijske promjene na uljima i mastima, uzrokovane djelovanjem kisika na lance masnih kiselina. Usporava oksidaciju životinjskih masti te djeluje sinergistički sa BHA, ali ne i s propil galatom (E – brojevi, 25.06.2017., url).

Butil hidroksianisol inhibira oksidacijske promjene na uljima i mastima uzrokovane djelovanjem kisika na masne kiseline. Topljiv je u mastima te stabilan u pečenim i proizvodima (E – brojevi, 25.06.2017., url).

Propil-galat je propilni ester galne kiseline koja je prirodni biljni fenolni spoj. Esteri galne kiseline se često koriste za stabilizaciju životinjskih i biljnih masti jer sprječavaju njihovu oksidaciju (E-brojevi, 25.06.2017., url).

Tercijarni butilhidrokinon je antioksidans koji se proizvodi kemijskom sintezom. Često se kombinira s BHA. Učinkovito stabilizira nezasićena biljna ulja i mnoge masti životinjskog podrijetla (E – brojevi, 25.06.2017., url).

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Zadatak

Zadatak ovog završnog rada bio je ispitati oksidacijsku stabilnost (održivost) biljnog ulja Omegol, s i bez dodatka prirodnih antioksidansa. U tu svrhu potrebno je ispitati utjecaj pojedinog antioksidansa na održivost ulja primjenom Schaal-Oven testa pri temperaturi 63°C i praćenjem peroksidnog broja, kiselinskog broja, kiselinskog stupnja i udjela slobodnih masnih kiselina tijekom 96 sati (Slika 5.).

Da bi se ispitao utjecaj antioksidansa na oksidacijsku stabilnost ulja, korišteni su sljedeći prirodni antioksidansi: eterično ulje paprene metvice, divljeg origana, lovora i limunske trave.



Slika 5. Pripremljeni uzorci ulja s i bez dodanih antioksidansa (Izvor: autor)

3.2. Metode

3.2.1. Određivanje oksidacijske stabilnosti ulja Schaal-Oven testom

Schaal-Oven test je jedna od najjednostavnijih metoda koja se koristi prilikom ispitivanja oksidacijskih promjena ulja. Ovim testom prati se čitav niz čimbenika pomoću kojih se može vidjeti da li je došlo do oksidacijskog kvarenja ulja i u kojoj mjeri, tako što se određuju vrijednosti peroksidnog broja nakon što je uzorak određeno vrijeme bio u termostatu pri

temperaturi od 63 ± 2 °C ili vrijeme u danima koje je potrebno da dođe do užeglosti ulja ili broj dana za koji se postiže određena, unaprijed utvrđena vrijednost peroksidnog broja (Ergović Ravančić, 2017).

Uzorak ulja:

- „Zvijezda“ omegol biljno ulje

Prirodni antioksidansi

- eterično ulje paprene metvice,
- eterično ulje divljeg origana,
- eterično ulje lovora,
- eterično ulje limunske trave.

Pribor:

- analitička vaga,
- vodena kupelj,
- staklena čaša,
- stakleni štapić,
- termostat.

Postupak rada:

Prilikom određivanja oksidacijske stabilnosti ulja Schaal-Oven testom, odvaže se četiri \times 40 grama uzorka ulja u staklene čaše volumena 100 ml. U svaki uzorak se dodaje po 0,04 grama jednog od navedenih sintetskih antioksidansa, te se ulje sa dodanim antioksidansom dobro promiješa staklenim štapićem. Zatim se uzorci u koje su dodani antioksidansi zagrijevaju na vodenoj kupelji do temperature 63 ± 2 °C da bi se homogenizirali. Zatim se određuje peroksidni broj uzorka, kiselinski broj, kiselinski stupanj i postotak slobodnih masnih kiselina.

Homogenizirani uzorci stavljaju se u termostat koji je zagrijan na temperaturu od 63 ± 2 °C. Schaal-Oven test se provodi u trajanju od 96 sati na 63 ± 2 °C. Svaka 24 sata iz termostata se uzimaju uzorci ulja sa različitim antioksidansima kako bi se odredili kemijskim analizama parametri koji ukazuju na promjenu svojstava analiziranog ulja, a to su peroksidni broj, kiselinski broj, kiselinski stupanj i udio slobodnih masnih kiselina izražen kao oleinska kiselina (Ergović Ravančić, 2017).

3.2.2. Određivanje parametara kvalitete ulja

➤ Određivanje peroksidnog broja

Peroksidi su glavni i početni produkti autooksidacije. Mogu se kvantitativno odrediti prema svojoj sposobnosti da iz kalij jodida u octenoj kiselini oslobađaju jod. Peroksidni broj ulja i masti zapravo je mjerilo sadržaja reaktivnog kisika, a izražava se u milimolima kisika na 1000 grama ulja ili masti. Određivanje peroksidnog broja vrši se tako da se uzorak otopi u kloroformu i octenoj kiselini i potom se tretira otopinom kalij jodida (KI). Nakon toga se vrši titracija oslobođenog joda standardnom otopinom 0,01 M natrij tiosulfata (Ergović Ravančić, 2017).

Pribor i kemikalije:

- analitička vaga,
- pipeta 50 ml,
- pipeta 1 ml,
- stakleni štapić,
- tikvica, 250 ml,
- menzura 100 ml,
- pipeta 5 ml,
- automatska bireta,
- ledena octena kiselina (CH_3COOH),
- kloroform,
- kalij-jodid (KI), zasićen i svježe pripremljen (13 grama KI otopi se u 13 ml destilirane vode),
- škrob, 1 % otopina (1 gram škroba otopi se u maloj količini hladne vode i zatim se sipa u 90 ml ključale destilirane vode, nakon miješanja škroba i destilirane vode, zagrijavanje se prekida, a otopina filtrira),
- natrij tiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,01 M.

Postupak rada:

3,0 grama uzorka otopi se u 50 ml smjese ledene octene kiseline i kloroforma (3:2), te se otopini dodaje 1 ml zasićene otopine kalij-jodida, nakon čega uzorak poprima žućkastu boju.

Nakon 1 minute miješanja dodaje se 100 ml destilirane vode i 2,5 ml 1 % otopine škroba. Dodatkom škroba uzorak potamni. Zatim se titrira oslobođeni jod sa 0,01 M otopinom natrij tiosulfata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) sve dok ne nestane svako obojenje (Slika 6.).



Slika 6. Uzorak s otopinom škroba (Izvor: autor)

Izračunavanje:

$$\text{Peroksidni broj} = \frac{(a - b) \cdot f}{O_u} \quad (\text{mmol O}_2/\text{kg}) \quad (1)$$

a – utrošak 0,01 M natrij tiosulfata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) za titraciju uzorka, ml

b – utrošak 0,01 M natrij tiosulfata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) za titraciju slijepe probe, ml

f – faktor 0,01 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,

O_u – odmjerena masa uzorka, g

➤ **Određivanje kiselinskog broja, kiselinskog stupnja i udjela slobodnih masnih kiselina**

Kiselinski broj se izražava kao broj miligrama KOH (kalijevog hidroksida) koji su potrebni za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 1 gramu ulja ili masti. Količina slobodnih masnih kiselina ne određuje se neposredno, nego se određuje količina lužine koja je potrebna za njihovu neutralizaciju. Udio slobodnih masnih kiselina određuje se kao kiselost ulja i masti, ali se izražava kao udio oleinske kiseline ili kao kiselinski broj tj. kiselinski stupanj (Ergović Ravančić, 2017).

Pribor i kemikalije:

- dietileter-etanol neutralna smjesa (1:1),
- NaOH 0,1 M otopina (u tikvicu od 1000 ml, otopi se 4 grama NaOH i nadopuni se do oznake),
- fenolftalein u etanolu, 1 % otopina (1 gram fenolftaleina potrebno je otopiti u manjoj količini 96 % -tnog etanola, te nadopuniti do mase 100 grama),
- analitička vaga,
- vodena kupelj,
- automatska bireta.

Postupak rada:

U tikvicu se odvaži 5,0 grama uzorka ulja. Zatim se odvaganim uzorku dodaje 25 ml smjese etanola i dietiletera (1:1) koja je neutralizirana 0,1 M otopinom uz fenolftalein. Sadržaj se mora mućkati sve dok se ulje potpuno ne otopi. Zatim se otopini dodaje nekoliko kapi fenolftaleina i vrši se titracija sa 0,1 M NaOH sve do pojave ružičaste boje koja se mora zadržati najmanje 10 sekundi (Slika 7.).



Slika 7. Određivanje kiselinskog broja (Izvor: autor)

Izračunavanje:

Kiselinski broj

Kiselinski broj je broj miligrama KOH (kalijevo hidrokso) koji je potreban za neutralizaciju masnih kiselina u 1 gramu ulja ili masti.

$$Kb = \frac{A \cdot 5,61}{O_u} \quad (2)$$

A – utrošak 0,1 M NaOH, ml

O_u – odmjerena masa uzorka, g

1 cm³ 0,1 M NaOH ekvivalentan je 5,61 mg KOH.

Kiselinski stupanj

Kiselinski stupanj je broj mililitara 1 M alkalnih hidroksida koji su potrebni za neutralizaciju slobodnih masnih kiselina u 100 grama ulja ili masti.

$$K_{st} = \frac{A \cdot 100}{O_u \cdot 10} \quad (3)$$

A – utrošak 0,1 M NaOH, ml

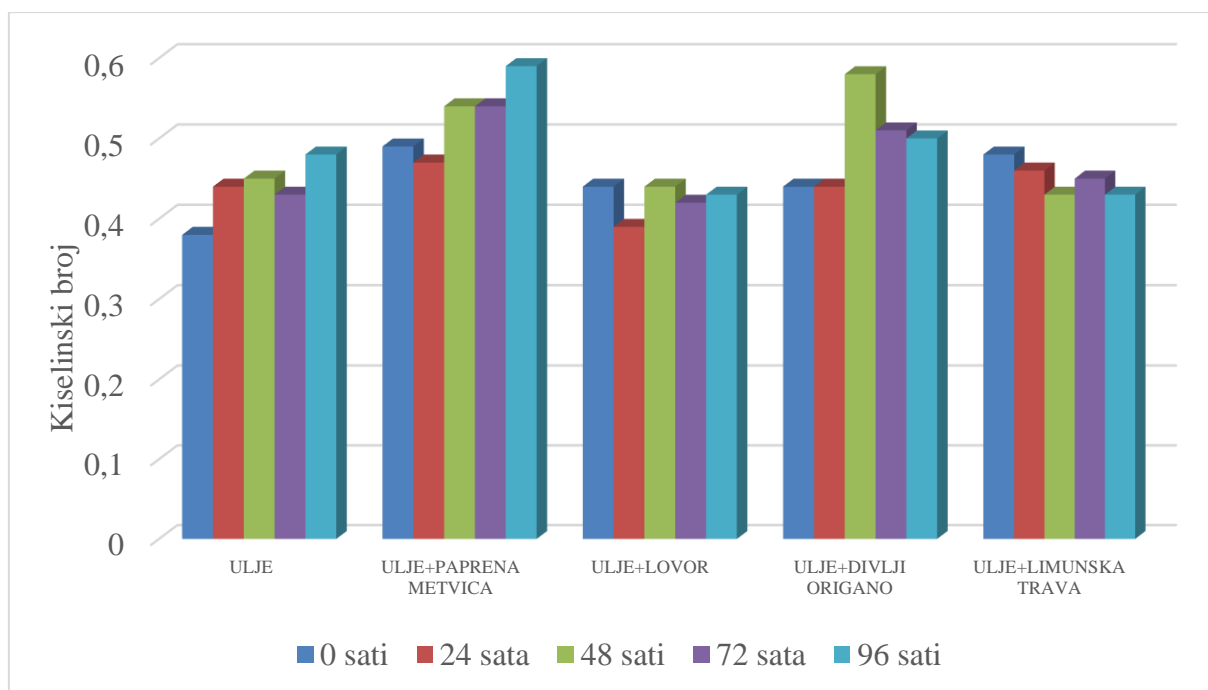
O_u – odmjerena masa uzorka, g

Tablica 1. Preračunavanje kiselinskog broja u kiselinski stupanj ili udio slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina (Ergović Ravančić, 2017)

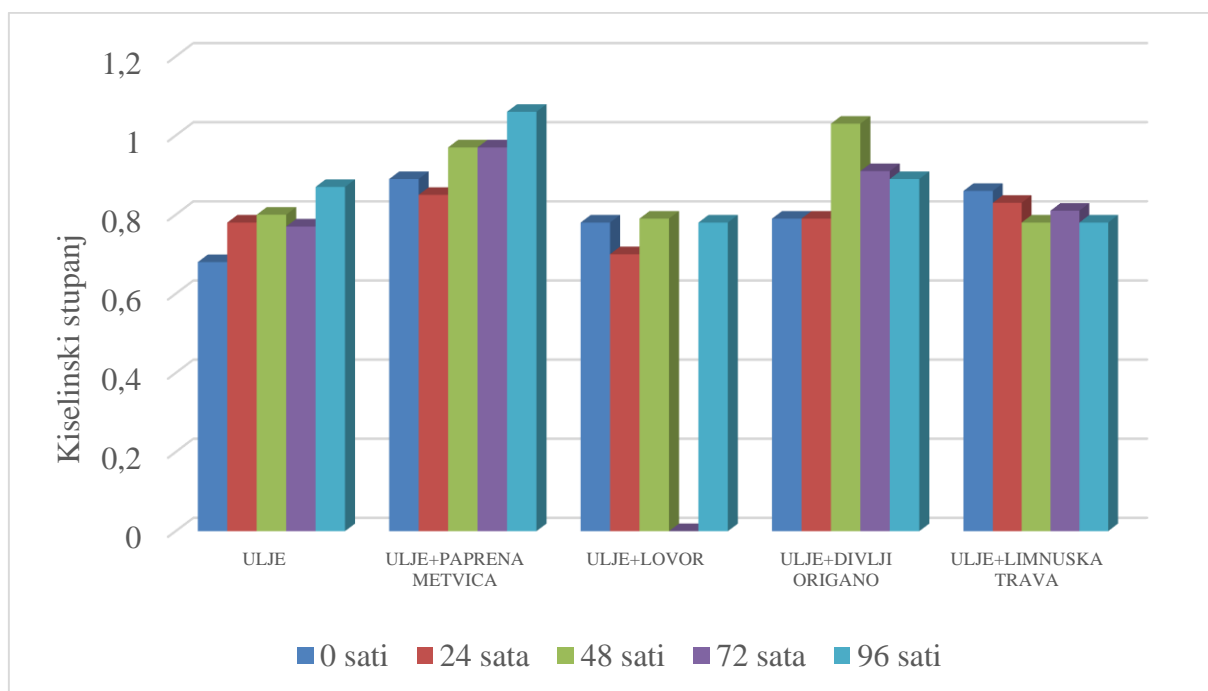
Kiselinski broj	Kiselinski stupanj	udio slobodnih masnih kiselina (udio oleinske kiseline), %
1	1,7806	0,5027
0,56104	1	0,2823
1,9894	3,5423	1

Udio slobodnih masnih kiselina izračunava se tako da se pomnoži kiselinski broj sa faktorom 0,5027 koji se nalazi u Tablici 1. Biljna ulja pokazuju određenu kiselost koja nastaje kao produkt hidrolitičke razgradnje triglicerida, čiji udio ovisi o načinu dobivanja ulja ili masti, upotrebljenim sirovinama i uvjetima čuvanja. Rezultat se izražava kao udio (%) SMK. Kod biljnih ulja, u hladno prešanom ulju se nalazi najmanje SMK, a porast SMK događa se pri povećanju temperature tijekom procesa prešanja.

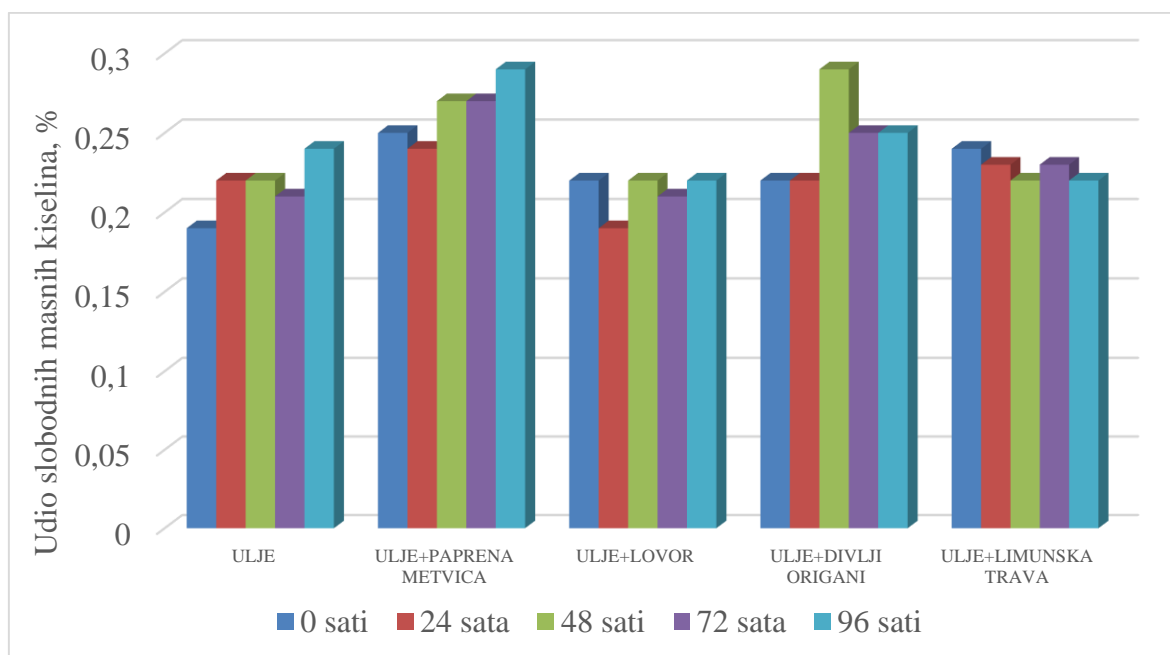
4. REZULTATI



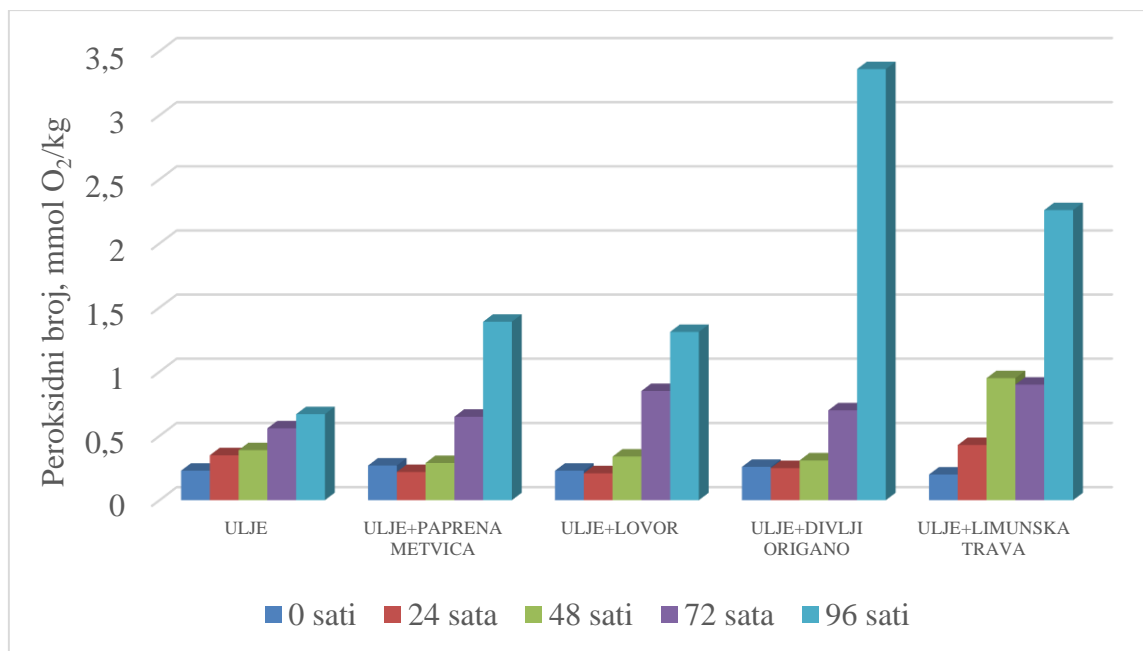
Slika 8. Rezultati određivanja kiselinskog broja biljnog ulja s i bez dodatka antioksidansa



Slika 9. Rezultati određivanja kiselinskog stupnja biljnog ulja s i bez dodatka antioksidansa



Slika 10. Rezultati određivanja udio slobodnih masnih kiselina biljnog ulja s i bez dodatka antioksidansa



Slika 11. Rezultati određivanja peroksidnog broja biljnog ulja s i bez dodatka antioksidansa

5. RASPRAVA

Rezultati određivanja kiselinskog broja, kiselinskog stupnja, udjela slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina te peroksidnog broja u uzorcima biljnog ulja nakon provedbe Schaal-Oven testa održivosti prikazani su na Slikama 8. do 11. Navedeni parametri su se određivali svakih 24 sata.

Na Slici 8. prikazane su vrijednosti kiselinskog broja uzoraka biljnog ulja s i bez dodatka antioksidansa nakon svakih 24 sata provedbe testa održivosti Schaal-Oven testom. Vidljivo je kako je do povećanja kiselinskog broja tijekom vremena došlo kod uzoraka ulja s dodatkom paprene metvice te kod čistog ulja, dok ostali antioksidansi nisu utjecali u velikoj mjeri na kiselinski broj. Najveće početne vrijednosti te najveće povećanje tijekom provedbe testa pokazali su uzorci ulja u koje je dodan antioksidans paprena metvica pri čemu su se vrijednosti kretale od 0,47 do 0,59. Najmanje vrijednosti kiselinskog broja imali su uzorci s dodatkom eteričnog ulja lovora (od 0,39 do 0,44).

Sukladno promjeni kiselinskog broja mijenjaju se i vrijednosti kiselinskog stupnja. Najveću promjenu i najveće vrijednosti kiselinskog stupnja pokazuju uzorci kao i kod kiselinskog broja s dodatkom antioksidansa paprene metvice te kod čistog ulja (Slika 9.) za svakih 24 sata mjerenja. Ulja s dodatkom antioksidanasa lovora i limunske trave imaju ujednačene vrijednosti kiselinskog broja bez prevelikog odstupanja tijekom cijelog vremena provedbe testa, ali uz tendenciju laganog opadanja vrijednosti kod dodatka limunske trave.

Udio slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina tijekom provedbe Schaal-Oven testa kroz 96 sati prikazan je na Slici 10. Promjena udjela slobodnih masnih kiselina najvidljivija je u uzorku ulja kojemu je dodana paprena metvica, kod koje za svaka 24 sata mjerenja dolazi do dodatnog povećanja od 0,25 % do 0,29 %. Ulje s dodatkom limunske trave pokazuje lagano smanjenje udjela slobodnih masnih kiselina, dok ulje s dodatkom lovora ostaje podjednako nakon svakih 24 h mjerenja.

Rafinirana ulja, prema Pravilniku o jestivim uljima i mastima, ne smiju imati vrijednosti peroksidnog broja veće od 5 mmola O_2/kg . Provedbom Schaal-Oven testa ulja s različitim antioksidansima vidljivo je kako tijekom cijelog vremena provođenja testa vrijednosti peroksidnog broja su u skladu s Pravilnikom o jestivim uljima i mastima. Najveće povećanje peroksidnog broja tijekom 96 sati provedbe testa pokazalo je ulje s dodatkom divljeg origana pri čemu je peroksidni broj porastao s početnih 0,26 mmol O_2/kg na 3,36 mmol O_2/kg . Ulje bez dodatka antioksidansa ima najmanje povećanje peroksidnog broja od 0,23 mmol O_2/kg do 0,67

mmol O₂/kg tijekom 96 sati provedbe testa, dok je kod paprene metvice i lovora bio sličan trend porasta peroksidnog broja, kod limunske trave povećanje je izraženije kada se vrijednosti povećavaju s 0,2 do 2,26 mmol O₂/kg. Iz navedenih rezultata vidljivo je kako je dodani antioksidans imao pozitivno djelovanje na oksidacijske promjene za prvih 72 sati provedbe testa nakon čega pogoduje ubrzanoj oksidaciji.

6. ZAKLJUČCI

Na osnovu dobivenih rezultata ispitivanja održivosti biljnog ulja s dodatkom prirodnih antioksidansa primjenom Schaal-Oven testa može se zaključiti:

- Povećanje kiselinskog broja tijekom vremena vidljivo je kod uzoraka ulja s dodatkom paprene metvice te kod čistog ulja, dok ostali antioksidansi nisu utjecali u velikoj mjeri na kiselinski broj.
- Sukladno promjeni kiselinskog broja mijenjaju se i vrijednosti kiselinskog stupnja pri čemu najveću promjenu i najveće vrijednosti kiselinskog stupnja pokazuju uzorci s dodatkom antioksidansa paprene metvice.
- Najveća promjena udjela slobodnih masnih kiselina vidljiva je u uzorku ulja kojemu je dodana paprena metvica dok ulje s dodatkom limunske trave pokazuje lagano smanjenje udjela slobodnih masnih kiselina, a kod ulja s dodatkom lovora vrijednosti ostaju gotovo nepromijenjene.
- Dodani antioksidans imao je pozitivno djelovanje na oksidacijske promjene za prvih 72 sati provedbe testa nakon čega pogoduje ubrzanoj oksidaciji.

7. LITERATURA

1. Čorbo, S. (2006) *Tehnologija ulja i masti*. Sarajevo: Poljoprivredno-prehrambeni fakultet Univerziteta u Sarajevu.
2. Dimić E. (2005) *Hladno ceđena ulja*. Novi Sad: Tehnološki fakultet.
3. Dimić, E., Turkulov, J. (2000) *Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja*, Novi Sad: Tehnološki fakultet.
4. Ergović Ravančić, M. (2017) *Tehnologija ulja i masti - priručnik za vježbe*. Požega: Veleučilište u Požegi.
5. Narodne novine (2012; 2013) *Pravilnik o jestivim uljima i mastima*. Zagreb: Ministarstvo poljoprivrede.
6. Narodne novine (2013) *Zakon o prehrambenim aditivima, aromama i prehrambenim enzimima*. Zagreb: Ministarstvo poljoprivrede.
7. Swern, D. (1972) *Industrijski proizvodi ulja i masti po Bailey-u*. Zagreb: Nakladni zavod Znanje.

Mrežne stranice:

8. Agroklub. <https://www.agroklub.com/sortna-lista/uljarice-predivo-bilje/suncokret-84/> (13.07.2017.)
9. Anonymous_1. https://www.google.hr/search?q=esencijalne+masne+kiseline&client=firefox-b&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwi21fuWxurVAhWBYVAKHcgrAikQ_AUICigB&biw=1600&bih=791#imgsrc=C8nmCTKb8NgugM (22.08.2017.)
10. Anonymous_2. https://www.google.hr/search?q=ltokoferol&client=firefox-b&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiI1f1xurVAhVBLVAKHQahD7EQ_AUICigB&biw=1600&bih=791#imgsrc=DMRjUmjxXepbjM (22.08.2017.)
11. α -tokoferol.
https://www.google.hr/search?q=%CE%B1tokoferol&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjS4veu77XUAhXMA5oKHdpqDjoQ_AUIBigB&biw=1920&bih=97#imgsrc=07VIBOyyZJM_kM (14.06.2017.)
12. E320 Butil-hidroksianisol-E brojevi. <https://e-brojevi.udd.hr/320.htm> (20.07.2017.)
13. E321 Butil-hidroksitoulén-E brojevi. <https://e-brojevi.udd.hr/321.htm> (20.07.2017.)
14. E310 Propil-galat-E brojevi. <https://e-brojevi.udd.hr/310.htm> (20.07.2017.)

POPIS TABLICA, SLIKA, KRATICA I SIMBOLA

POPIS TABLICA

Tablica 1. Preračunavanje kiselinskog broja u kiselinski stupanj ili udio slobodnih masnih kiselina izraženih kao oleinska kiselina

POPIS SLIKA

Slika 1. Strukturna formula esencijalnih omega-3 i omega-6 masnih kiselina

Slika 2. Nastajanje molekule triglicerola

Slika 3. Faze autooksidacije

Slika 4. α -tokoferol

Slika 5. Pripremljeni uzorci ulja s i bez dodanih antioksidansa

Slika 6. Uzorak s otopinom škroba

Slika 7. Određivanje kiselinskog broja

Slika 8. Rezultati određivanja kiselinskog broja biljnog ulja s i bez dodatka antioksidansa

Slika 9. Rezultati određivanja kiselinskog stupnja biljnog ulja s i bez dodatka antioksidansa

Slika 10. Rezultati određivanja udjela slobodnih masnih kiselina biljnog ulja s i bez dodatka antioksidansa

Slika 11. Rezultati određivanja peroksidnog broja biljnog ulja s i bez dodatka antioksidansa

POPIS KRATICA

1. SMK-slobodne masne kiseline

2. BHA- butil-hidroksianisol

3. BHT- butil-hidroksitoluen

4. TBHQ- terc-butilhidrokion

5. KI- kalij jodid

POPIS SIMBOLA

1. α - alfa

2. β - beta

3. γ - gama

4. δ - delta

5. ω - omega

IZJAVA O AUTORSTVU RADA

Ja, **Martina Kolarić**, pod punom moralnom, materijalnom i kaznenom odgovornošću, izjavljujem da sam isključivi autor završnog/diplomskog rada pod naslovom Praćenje održivosti biljnog ulja s dodatkom prirodnih antioksidansa primjenom Schaal-Oven testa te da u navedenom radu nisu na nedozvoljen način korišteni dijelovi tuđih radova.

U Požegi, _____2017.

Martina Kolarić,
